

http://dx.doi.org/10.17703/JCCT.2018.4.4.343

JCCT 2018-11-44

안토시아닌 유도체의 전기적 특성에 대한 이론적 연구

Theoretical Studies on the Electrical Characteristics of the Anthocyanin Derivatives

이철재*, 최정원**, 장운근***

Chul Jae Lee*, Jeong-Won Choi**, WoonGeun Jang***

요약 안토시아닌 유도체는 다수의 식물에서 적색, 보라색 및 청색을 나타내는 천연 화합물의 중요한 성분이다. 안토시아닌 분자는 2-페닐 벤조피릴리움 염의 폴리메톡시 유도체이다. 안토시아닌의 유익한 특성에도 불구하고 다양한 질병을 예방하거나 치료하는 효과는 생체 이용률에 달려 있다. 따라서 이 연구에서는 안토시아닌 유도체의 전기적 특성을 알아보기 위해 HyperChem8.0의 PM3 방법을 이용하여 안토시아닌 유도체의 총 에너지, 밴드갭, 정전포텐셜, 알짜 전하량을 계산하여 유도체의 전기화학적 특성을 조사 하였다.

주요어 : 안토시아닌, 전체에너지, 밴드 갭, 생물학적효능, 산화방지, 정전포텐셜

Abstract Anthocyanin derivatives are an important of natural compounds responsible for the red, purple and blue colors in a large number of plants. This molecules are polymethoxy-derivatives of 2-phenylbenzopyrylium salts. Despite the beneficial properties of anthocyanins, the effectiveness of preventing or treating various diseases depends on bioavailability. Therefore, In this study, in order to investigate the electrical characteristics of anthocyanin derivatives, we investigated the electrochemical properties of derivatives by calculating the total energy, bandgap, net charge of anthocyanin derivatives using HyperChem8.0's PM3 method.

Key words : Anthocyanin, Total energy, Band gap, Bioavailability, Antioxidant, Electrostatic potential

1. 서 론

안토시아닌은 혈관질환이나 항염증, 항알레르기, 항암 등의 효과가 있다는 연구가 보고되었다.[1,2] 또한 포도 품종에 따른 포도주와 와인의 안토시아닌의 함유량과 이와 관련된 폴리페놀 성분에 대한 연구도 많이 이루어졌다.[3~6]

안토시아닌 유도체의 한 형태인 안토시아닌은 주변 유도체의 종류에 따라 다양한 색상과 특성을 나타낸

다. 이 부분에 대한 분자적 시각에서의 연구는 많이 보고되지 않았다.

일반적으로 분자단위의 이론적인 연구는 양자역학적인 방법의 도입에 어려움이 있기 때문에 컴퓨터를 이용한 분자 역학적 방법을 이용하고 있다.[7]

이러한 분자 역학적 방법은 유기화합물, 무기화합물, 생체분자 및 고분자화합물 등을 대상으로 하며 분자 단위의 구조-반응성 등을 예측하는데 있어서 많은 정보를 제공하며, 최근 컴퓨터 기술의 발달로 인하여 더욱

*정회원, 영남이공대학교 화장품공학계열 (교신저자)

**정회원, 영남이공대학교 전기자동차학과

***정회원, 영남이공대학교 기계계열

접수일: 2018년 9월 2일, 수정완료일: 2018년 9월 20일

게재확정일: 2018년 10월 4일

Received: September 2, 2018 / Revised: September 20, 2018

Accepted: October 4, 2018

*Corresponding Author: cjlee@ync.ac.kr

School of Chemical Industry, Yeungnam University College, Korea

더 발전해 나가고 있다.

따라서 본 연구에서는 안토시아닌 유도체의 구조적 특성과 전기적 특성에 대하여 알아보고 HyperChem 프로그램의 PM3 방법을[8,9] 이용하여 안토시아닌 유도체 분자의 구조 및 에너지특성과 밴드 갭, 전기적 특성 등을 알아보고 생화학과 전기 분야의 산업적 응용에 도움을 주고자 한다.

II. 이론적 연구 방법

본 연구에서 페닐기와 6원 헤테로 고리를 주 골격 분자구조로 이루어진 안토시아닌 유도체 4종에 대한 이론적인 계산은 MM+(분자역학)법과 PM3법을 이용하여 계산하였다. 안토시아닌 유도체 4종에 대한 안정적인 구조와 이 때 나타나는 양자역학적 에너지 값에 대해서는 우선 MM+법으로 최적화시키고, 다시 반경험적인 PM3 법으로 다시 계산하여 single point계산을 실행하였다.

PM3법은 반경험적인 SCF-MO법으로 AM1방법과 동일한 연산방식을 사용하지만 AM1방법에서 사용하는 변수를 재변수화한 방법으로 AM1법과 함께 다소 정확한 계산 방법 중의 하나로 알려져 있다.

PM3 계산은 Hyperchem package(V 8.0)을 이용하여 계산하였고, 최적화 조건의 연산은 Polak-Ribiere법을 이용하여 RMS gradient를 0.001 kcal/Å·mol로 하여 계산하였다.

III. 계산결과 및 고찰

1. 안토시아닌 유도체의 구조 및 에너지 특성

그림 1 (a)~(d)에 2차원 형태의 안토시아닌 유도체 4종에 대한 2차원 형태의 분자구조를 나타내었다. 그림 1에 나타낸 바와 같이 안토시아닌 유도체의 분자구조에서 4' 탄소와 7번 탄소에 결합된 수산기를 공통구조로 하여 메톡실그룹과 수산기의 결합위치에 따라 여러 유도체로 분류됨을 알 수 있다.

그림 1의 안토시아닌 유도체의 2차원 분자구조를 바탕으로 HyperChem의 PM3 방법을 이용하여 계산된 가장 안정한 3차원 ball-cylinder 구조의 안토시아닌의 분자모형을 그림 2에 각각 나타내었다.

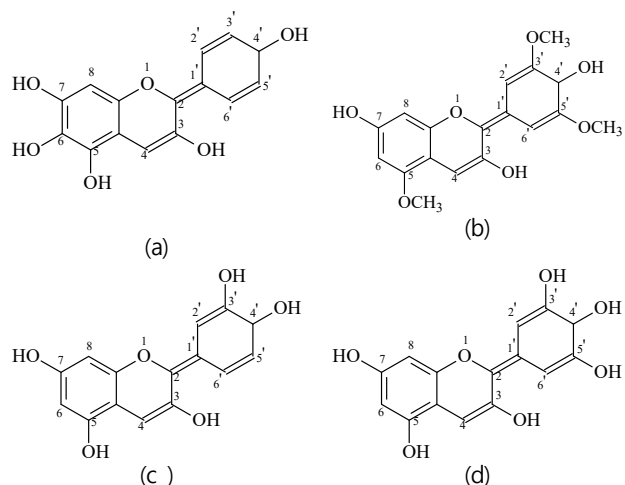


그림 1. 안토시아닌 유도체의 분자구조 (a)아우란티니딘, (b)카펜시니딘, (c)시아니딘 그리고 (d)델피니딘.

Figure 1. The structure of anthocyanine derivatives (a)Aurantininidin, (b)Capensinidin, (c)Cyanidin and (d)Delphinidin.

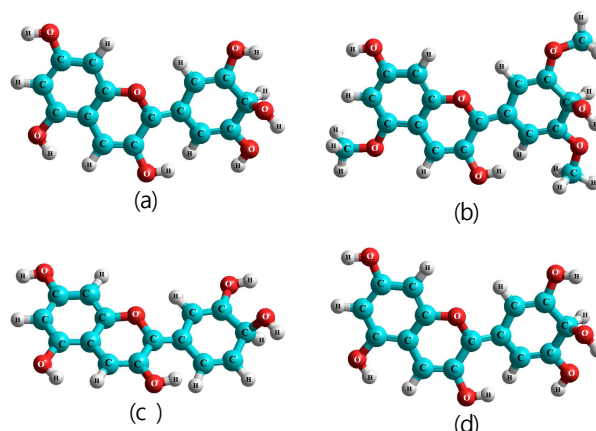


그림 2. 하이퍼캠 PM3 방법으로 계산된 안토시아닌 유도체 (a)아우란티니딘, (b)카펜시니딘, (c)시아니딘 그리고 (d)델피니딘의 3차원 구조.

Figure 2. The three dimensional structure of the anthocyanin derivatives (a)Aurantininidin, (b)Capensinidin, (c)Cyanidin and (d)Delphinidin calculated by HyperChem PM3 methods.

그림 2에 나타낸 바와 같이 3차원 공간상에서 가장 안정화된 구조를 하고 있을 경우 전체에너지, 엔트로피, 자유에너지 및 생성열과 관련된 값은 안토시아닌유도체의 반응성을 알아보는 데 있어서 중요한 정보가 된다. 따라서 각 유도체의 계산 값을 비교 분석하여 표 1에 나타내었다.

계산 결과에 따르면 먼저 전체 안정화에너지의 경우 카펜시니딘이 가장 낮은 값을 나타내었으며, 아우란티니딘이 가장 높은 값을 나타내었다.

표 1. 하이퍼캠의 PM3방법으로 계산된 안토시아닌 유도체의 열역학적 파라미터

Table 1. Thermodynamic parameter of anthocyanin derivatives calculated by HyperChem PM3 methods.

Derivatives Name	Total Energy (Kcal/mol)	Entropy (Kcal/mol/deg)	Heat Capacity (Kcal/mol/deg)
Aurantininidin	-85,679.4	0.05916	0.01064
Capensininidin	-102,711	0.06464	0.01533
Cyanidin	-85,681.7	0.06081	0.01166
Delphinidin	-92,456.0	0.06076	0.09593

2. 안토시아닌 유도체의 밴드갭(ΔE) 특성

경계분자궤도함수 (FMO; Frontier Molecular Orbitals) 는 분자의 화학적 안정성과 광학적, 전기적 성질을 결정하는데 매우 중요한 역할을 한다. 최고점유궤도함수(HOMO; Highest Occupied Molecular Orbital) 와 최저비점유궤도함수(LUMO; Lowest Unoccupied Molecular Orbital)와의 에너지차이(ΔE)는 전자전 이의와 밀접한 연관성이 있다.

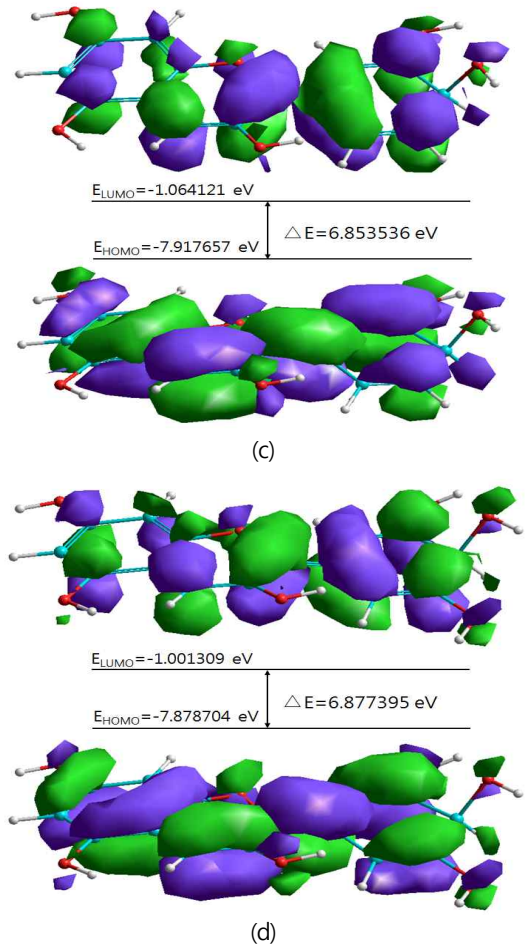
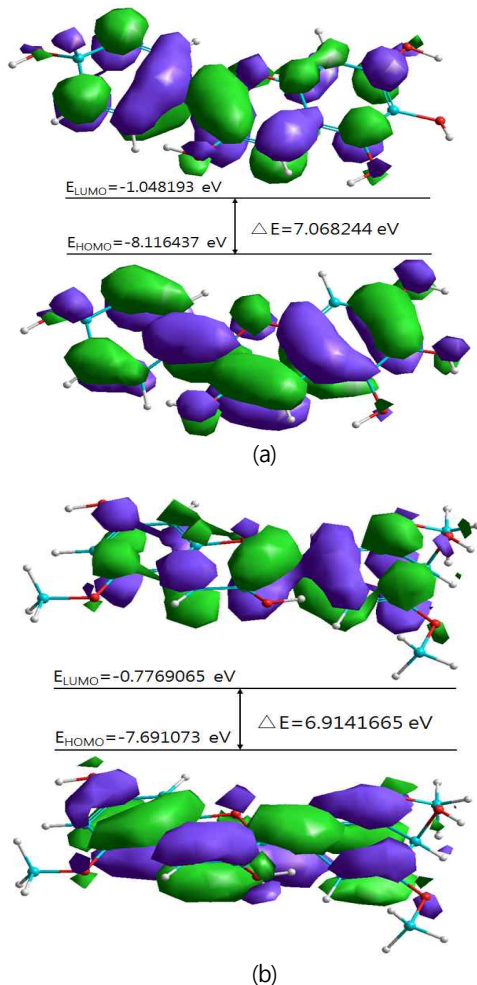


그림 3. 하이퍼캠 PM3 방법으로 계산된 안토시아닌 유도체 (a)아우란티니딘, (b)카펜시니딘, (c)시아니딘 그리고 (d)델피니딘의 경계분자궤도함수..

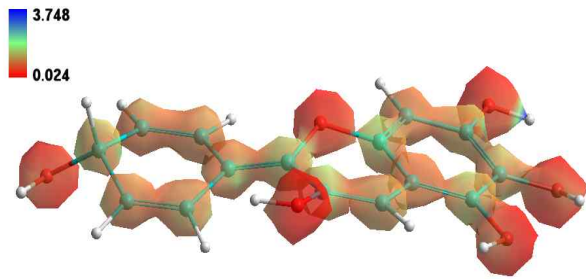
Figure 3. The frontier molecular orbitals for anthocyanin derivatives (a)Aurantininidin, (b)Capensininidin, (c)Cyanidin and (d)Delphinidin calculated by HyperChem PM3 methods.

그림 3에 안토시아닌 유도체의 경계궤도함수모형과 결과 값을 나타내었다. 그림 3에 나타낸 바와 같이 HOMO에너지 준위 이하의 상태(기저상태)에서는 $2n$ 개의 π 전자가 에너지가 낮은 순서로 $1 \sim n$ 까지의 결합성 궤도함수에 반대 스핀을 갖고 각각 두 개씩 배치되어 있다. $n+1 \sim 2n$ 까지의 궤도는 비어 있는 반결합 궤도함수가 되는데 주위의 에너지를 흡수하게 되면 LUMO에너지 준위 이상의 상태(여기상태)로 전자전이가 일어난다. 이렇게 에너지가 가장 높은 결합성 궤도를 HOMO라 하고 가장 에너지가 낮은 반결합 상태를 LUMO라 한다. 전자전이는 보통 HOMO에서 LUMO로 전자 전이의 에

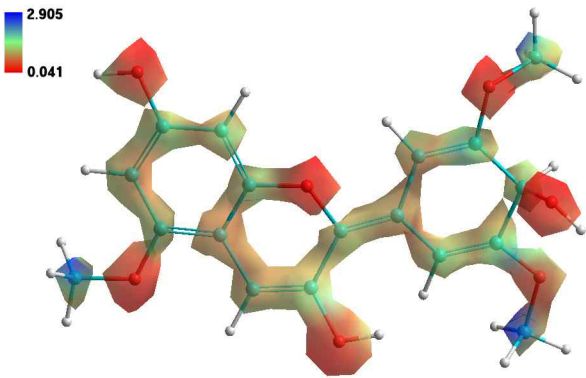
너지 차이가 가장 낮은 것이 우선적으로 진행된다.

따라서 그 에너지 차이인 밴드 갭, 즉 계산된 ΔE 값이 아우란티닌, 카펜시닌, 시아니딘 그리고 델피니딘의 경우 7.068244 eV, 6.9141665 eV, 6.853536 eV, 그리고 6.877395 eV로 각각 계산되어 시아니딘이 가장 낮게 나타났다.

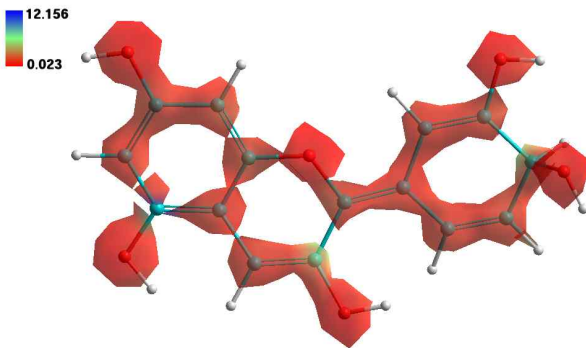
따라서 아우란티닌, 카펜시닌, 시아니딘 그리고 델피니딘의 공통적인 골격구조에서 보면 비결합 전자쌍을 가지고 있는 산소원자와 6원 고리에 이중 결합이 존재하므로 이 경우 $n-\pi^*$ 의 전자전이가 가장 용이하게 일어날 것으로 판단된다.



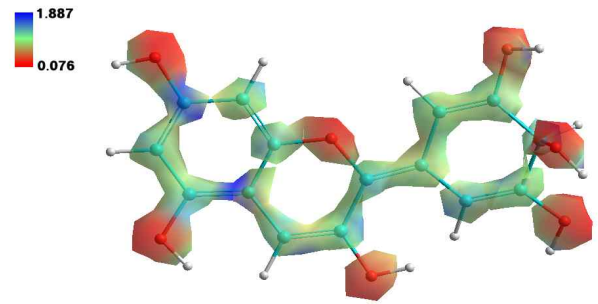
(a)



(b)



(c)



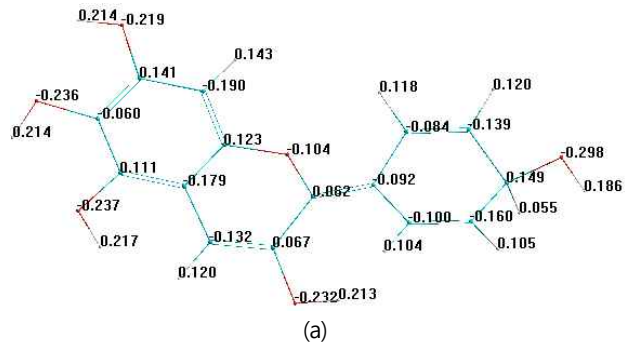
(d)

그림 4. 하이퍼캠 PM3 방법으로 계산된 안토시아닌 유도체 (a)아우란티닌, (b)카펜시닌, (c)시아니딘 그리고 (d)델피니딘의 정전포텐셜의 3차원 분포구조.

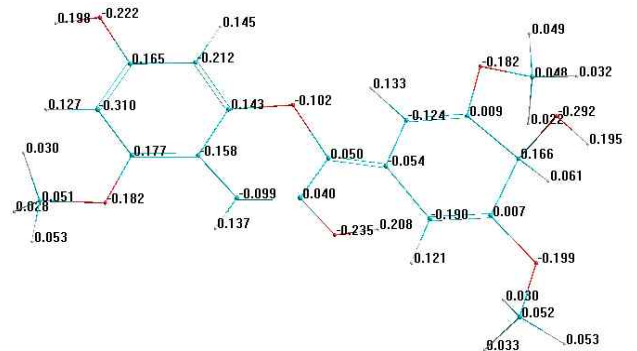
Figure 4. The 3D geometry of the distribution electrostatic potential of anthocyanin derivatives (a)Aurantidin, (b)Capensinidin, (c)Cyanidin and (d)Delphinidin calculated by HyperChem PM3 methods.

3. 안토시아닌 유도체의 전기적 특성

안토시아닌 유도체의 전기적 특성을 알아보기 위하여 먼저 그림 4의 (a)~(d)에 아우란티닌, 카펜시닌, 시아니딘 그리고 델피니딘 분자의 정전포텐셜의 표면분포를 각각 나타내었다. 계산 결과를 살펴보면 전체적으로 산소원자를 중심으로 전기음성도가 증가된 결과 값이 나타났다.



(a)



(b)

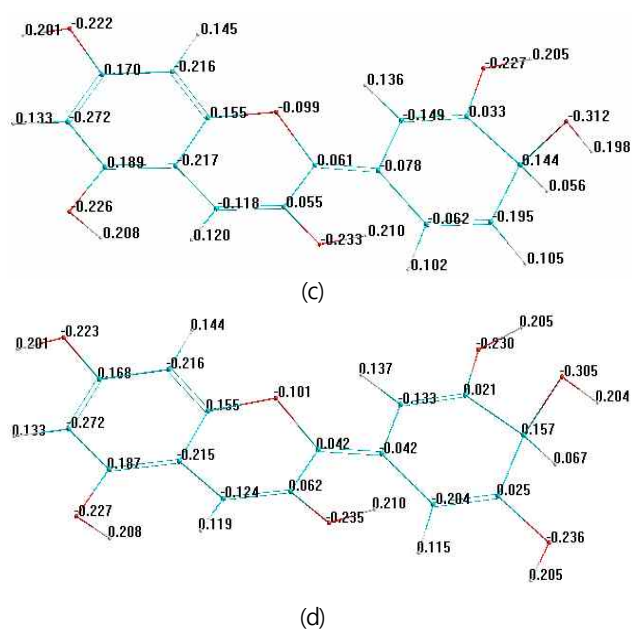


그림 5. 하이퍼캠 PM3 방법으로 계산된 안토시아닌 유도체 (a)아우란티니딘, (b)카펜시니딘, (c)시아니딘 그리고 (d)델피니딘의 원자전하.

Figure 5. The atomic charge of anthocyanin derivatives (a)Aurantininidin, (b)Capensinidin, (c)Cyanidin and (d)Delphinidin calculated by HyperChem PM3 methods.

또한, 정전포텐셜의 범위는 시아니딘이 가장 크게 나타났으며 이러한 결과는 안토시아닌 유도체의 경우 산소원자를 중심으로 반응이 진행될 가능성이 크다는 사실을 뒷받침해 준다.

이러한 사실을 좀 더 알아보기 위하여 그림 5의 (a)~(d)에 아우란티니딘, 카펜시니딘, 시아니딘 그리고 델피니딘 분자에 대한 계산된 전하 값을 나타내었다. 그림 5에 나타난 바와 같이 방향족 고리에 결합된 수산기의 산소원자가 전기음성도 값이 대체적으로 높게 나타난 것을 알 수 있으며 수소 원자의 경우 수산기가 전자를 고리로 방출하고 전자밀도가 전기적으로 음의 중심으로 작용하기 때문에 산성이 된다. 계산된 결과에서는 산소원자의 전기음성도가 -0.312~-0.292의 범위에서 나타났으며 탄소원자의 경우 +0.25~-0.25의 범위에서 나타났다.

이러한 결과는 일반적인 원소의 전기음성도의 경향을 잘 반영한 계산 결과이며 방향족 고리가 많을수록 수산기의 이온화가 더 잘 일어날 것이라는 사실을 나타낸다.

또한 C-O-C의 6원 헤테로고리 구조에서는 이웃한 이중결합의 π 전자의 영향으로 컨쥬게이션이 일어나므로 이것이 일어나지 않는 수산기의 산소원자보다 전기음성도 값이 낮게 나타나는 경향성이 있다는 것을 계산결과에서 확인할 수 있다.

IV. 결론

본 연구에서는 주요 염색제의 한 종류인 안토시아닌 유도체의 전기적 특성을 알아보기 위하여 HyperChem8.0의 PM3의 방법을 이용하여 안토시아닌 유도체 아우란티니딘, 카펜시니딘, 시아니딘 그리고 델피니딘의 총 에너지, 밴드갭, 정전포텐셜, 알짜전하량을 계산하여 유도체의 전기화학적 특성을 각각 조사 하였다.

그 결과 첫 번째 총에너지의 경우 -85,679.4, -102,711, -85,681.7 그리고 -92,456.0 Kcal/mol로 각각 나타났다.

두 번째 밴드 갭의 경우 7.068244, 6.9141665, 6.853536 그리고 6.877395 eV로 나타났다.

세 번째 정전포텐셜의 경우 0.024~3.748, 0.041~2.905, 0.023~12.156 그리고 0.078~1.887로 각각 나타났다.

마지막으로 알짜전하 분포를 살펴보면 -0.298~0.217, -0.292~0.212, -0.312~0.217 그리고 -0.305~0.215로 각각 나타났다.

이와 같이 안토시아닌 유도체 4종에 대한 연구결과에서 분자구조적인 안정성은 카펜시니딘 분자가 가장 우수한 것으로 나타났으며, 전기적 성질에서 밴드 갭의 경우 시아니딘 분자가 가장 낮게 나타나 전자전이가 가장 용이한 것으로 나타났다. 그리고 정전포텐셜의 범위 역시 시아니딘 분자가 가장 넓게 나타난 것을 알 수 있었다. 마지막으로 알짜전하의 분포를 보면 각 유도체에서 산소원자와 탄소원자를 비교한 결과 역시 시아니딘 분자의 범위가 가장 넓게 나타났다.

따라서, 안토시아닌 4가지 유도체분자에 공통적으로 6원고리 구조에 이중결합이 컨쥬게이션이 존재하고 있으며 6원고리 구조에 결합된 작용기의 종류에 따라 전기적특성이 조금씩 다르게 나타났으며 총에너지, 밴드 갭, 정전포텐셜, 그리고 알짜전하의 계산결과를 종합해 보면 시아니딘 분자가 생물학적 전기화학적 성질에서 활성이 가장 높을 것으로 예상된다.

References

- [1] Danila Di Majo, Maurizio La Guardia, Santo Giammanco, Laura La Neve, Marco Giammanco, The antioxidant capacity of red wine in relationship with its polyphenolic constituents. *Food Chemistry*, 111, 45 - 49, (2008).
- [2] Burin V, Falcao L, Gonzaga L, Fett R, Rosier J, Bordignon M, Colour, Phenolic Content and antioxidant activity of grape Juice *Cienc. Tecnol. Aliment., Campi Nas*, 30, 1027-1032, (2010).
- [3] Benedicte Lorrain, Isabelle Ky, Laurent Pechamat and Pierre-Louis Teissedre, Evolution of Analysis of Polyhenols from Grapes, Wines, and Extracts. *Molecules*, 18, 1076-1100, (2013).
- [4] Evangelos D. Trikas, Rugini M. Papi, Dimitrios A. Kyriakidis and George A. Zachariadis/ A Sensitive LC-MS Method for Anthocyanins and Comparison of Byproducts and Equivalent Wine Content/ *Separations*. 3, 18, (2016).
- [5] Papadoyannis, I., Samanidou, V., Antoniou, C. Gradient RP-HPLC Determination of Free Phenolic Acids in Wines and Wine Vinegar Samples after SPE, with Photodiode Array Identification. *J. Liq. Chromatogr. Relat. Tech.* 24, 2161 - 2176, (2001).
- [6] M. Kharadze, I. Djaparidze, M. Vanidze, A. Kalandia. Antioxidant Activity of Grape Chkhaveri and Its Wine Cultivated in West Georgia (Adjara). *World Academy of Science, Engineering and Technology, International Journal of Chemical and Molecular Engineering*. 11 (2017).
- [7] (a) Allinger, N. L.; Yuh, Y. *QCP E*, 12, 395:(1980)
(b) Allinger, N. L. *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 8122 (1977)
(c) Burkert, U.; Allinger, N. L. "MolecularMechanics" American Chemical Society, wasington D. C. (1982)
- [8] J.P. Stewart, *J. Comput. Chem.* 10, (2), 209 (1989).
- [9] HyperChem, Molecular visualization and simulation program package, Hypercube, Gainesville, Fl. (1995 ~2011).